

優先権主要  
出願国 ドイツ國  
出願日 1971年7月29日  
出願番号 DE 21 58 0168号

②特願昭 47-75196 ①特開昭 48-23901  
④公開昭48(1973) 3.28 (全7頁)  
審査請求 無



特許公報

第2,000号

昭和47年7月28日

特許庁長官 三宅申太郎

1 発明の名称 レザー仕上げ  
2 発明者  
住所 ドイツ國カルン・ヌムヘイム、  
ハーネンウエグ  
氏名 ヴルター シュニール (ほか2名)

3 特許出願人  
住所 ドイツ國レーフエルクーゼン (無業地)  
名称 ベイエル・アタチングゼルシャフト  
代理人 ドイツ國

4 代理人  
住所 東京都港區芝西久保根町1番地  
第4番ビル 電話(564)5874番  
氏名 先端士(7179)内田 明

四 摘要  
1 発明の名称 レザー仕上げ

2 特許請求の範囲

1 下記の各成分

(a) 京都水酸基をもち、500~5000の分子量範囲内の基状もしくは僅かに分枝したポリエステルと、3-イソシアートメチル-3-メチ-3-トリメチル-シクロヘキサン-1-イソシアネットとを反応させることによつて開発した、500~40,000の分子量範囲内で京都水酸基をもつポリウレタン

(b) 70~92.5重量%の塩化ビニル単位、0~30重量%のビニルアルコール単位、および/または0~30重量%の酢酸ビニル単位、および/または、テ-不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはこれらのエステルもしくはセイエステルの共重合に相当する単位の0~30重量%からなる、25,000~350,000の分子量範囲内

(1)

序内整理番号

6250 47  
6542 37

⑤日本分類

27 C0  
27 E2



の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに基づいて10~100重量%、および可塑剤を含有していてもよいエトロセルロースをポリウレタンに混ざしてもよい重量%、あるいは

(2) 可塑剤を含有していてもよいエトロセルロースを、ポリウレタンに混ざって50~150重量%、そして所望により、(2)下に挙げた型の塩化ビニル共重合体をポリウレタンに基づいて0~10重量%、

(3) ポリウレタンに基づいて0~50重量%のポリイソシアネット、そして

(4) 有効的に含有していてもよい、促進剤、安定剤などのような常用の助剤

からなる組成物の有機溶媒中の溶液であることを特徴とする、レザーおよび人造レザー用 仕上げ剤。

3 発明の詳細を説明

支持材を被覆および調製するためにポリウレタンを使用することはすでに知られている。例えばペントレザーの製造においては、ポリエ

(2)

ステルまたはポリエスチルウレタンの有機溶媒がポリイソシアネートと一緒に用いられる。

もし、下塗りをし、またはしてないレザーを被覆するための帯途中で高分子量のポリウレタンを使用するならば、レザー上に得られる被膜は劣等な光沢をもつており、それは、低い固体含量、そして一般に、粘着性で、ゴム様の手触り、支持物質に対する強度を誤解、および高めた温度における不十分な摩耗抵抗をもち易いとともに基因する。さらに、未梢の沈着物が生成するため、エマルションおよびケトンのような溶液中の高分子量ポリウレタンは、レザー上にスプレーするためには、理想的に適当なものではなく、この未生成に固形がある黄褐色は避け難くないものである。

さらに、もし高度に可溶性の低分子量ポリウレタンを、薄厚適度の形でレザーに適用するならば、イソシアネート基を含有する硬化剤との架橋反応に、レザーが被覆されるのに十分な温度まで乾燥する前に、数時間というより長時間

(3)

レザーおよび人造レザー上で完全を離れ物性をもち、急速に乾燥し、架橋膜を得られる被膜は、高い防じわ性、彈性、柔軟性、結合強さおよび摩耗抵抗、さらに優れた耐光性をもつてゐることが判明した。

従つて本発明は、下記の各成分

1. 末端水酸基をもち、500～6000の分子量範囲の液状または僅かに分枝したポリエスチルと、3-イソシアネートメチル-3,5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネートとを反応させることによつて調製した、600～40,000の分子量範囲内で、末端水酸基をもつポリウレタン、

2. 70～925重量%の塩化ビニル単位、0～50重量%のビニルアルコール単位、および/または0～50重量%の酢酸ビニル単位、および/または0、D-不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはこれらのエスチルもしくはセミエスチルの共重合に相当する単位の0～50重量%からなる25,000～15

(3)

を要する。

このようをポリウレタン仕上剤に対して、エスチル、アルコールまたはカルボキシル基を結合させることによつて、より可溶性としたポリ塩化ビニルを添加すること(フランス特許第1538730号)、またはニトロセルロースを添加すること(ドイツ特許670479号)も公知である。これら各物質の添加は、乾燥時間を著しく減少させ、ドライヤー処理および改良された流れを生じるが、フィルムのたわみ性および彈性化が著しく減少する。

このたび意外にも、液状または僅かに分枝したポリエスチルと、3-イソシアネートメチル-3,5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネートとから調製した、600～40,000好ましくは10,000～20,000の分子量範囲内の重付加物の溶液を、塩化ビニル共重合体および/またはニトロセルロースおよびポリイソシアネートと一緒に使用する場合には、スプレーのために非常に適した得られる液体が、レ

(4)

0,040の分子量範囲内の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに基づいて15～18%重量%、および可溶剤を含有し、またはしないニトロセルロースをポリウレタンに基づいて、必要に応じ0～5%重量%、あるいは2%可溶剤を含有し、またはしないニトロセルロースをポリウレタンに基づいて30～45%重量%、および20%以下に挙げた初期の塩化ビニル共重合体を、ポリウレタンに基づいて0～15%重量%

5. ポリウレタンに基づいて、0～30%重量%のポリイソシアネート、そして

6. 材料的に含有していてよい、促進剤、安定剤などのようを常用の助剤からなる組成物の有機溶媒中の溶液を、レザーおよび人造レザーを仕上げるために使用することに関する。

この次に挙げたポリウレタンの開創社、ポリウレタン化学において公知の方法に従つて、末端水酸基をもち、500～5000、好ましく

(4)

は2000～3000の範囲内の分子量をもつ、液状または僅かに分離したポリエステルを、5-イソシアナートメチル-2-エカルトリメチル-シクロヘキシルイソシアネットと反応させてヒトによって行なわれ、5000～40,000好ましくは10,000～25,000間の分子量のポリケレタンをうるためには、0.5～1.5%好ましくは1.0～1.5のMFR此が採用される。

上記ポリエステルは公知の方法によつて調製され、例えば多官能性、好ましくは2官能性のアルコール、例えばエチレンジオール、ヘキサメチレンジオール、トリエチレンジオール、テトラエチレンジオール、ベンタエチレンジオール、ヘキサエチレンジオール、グリセリンジオール、トリグリセリンジオール、ベンタグリセリンジオール、ヘプタグリセリンジオール、トリメチロールプロパンまたはヘキサントリオールを、ポリカルボン酸、特にアクリル酸またはフル酸のようなカル

(7)

を使用するならば、これらポリケレタンと、塩化ビニル共重合体および/またはニトロセルロースをおよびポリイソシアネットとの組成物から得られる被膜は、強度を防ぐ性および弾性と、そしてその相互の溶解性のために、しばしば不十分を光沢をもつ。そのようなポリケレタンおよびより高分子量のポリケレタンは、本発明に従つて調製した組成物の有利な性質を不当に害することなく、1の項に挙げたポリケレタンに基づいて、0～20%重量分、好ましくは0～4%重量分の量で加えてよい。

26、および27の項に挙げた塩化ビニル共重合体は、7.0～7.5%重量分の塩化ビニル単位、0～3.0%重量分のビニルアルコール単位、および/または0～3.0%重量分の酢酸ビニル単位および/または0、β-不飽和モノ-もしくはジカルボン酸もしくはこれらのエスチルもしくはセミ-エスチルに相当する単位の0～3.0%重量分からなる共重合体である。使用するモノカルボン酸は、3～4個の炭素原子をもつ。

(8)

マン酸と反応させることによつて、末端カルボン酸をもつポリエステルが得られる。適当なポリエスチルポリオールは、アービドロキシカルボン酸を重合させることによつて、または相当するラクトン、例えばカブロクタトンを重合させることによつて調製してもよい。このポリエステルの調製においては、必要に応じてより多官能性の成分、例えばトリメチロールプロパンおよびヘキサントリオールを、使用するグリコールの量に基づいて、0.5モルより多くをい量で添加してもよい。本発明に従つて使用するポリケレタンの調製において、好適に用いられるポリエステルは、アクリル酸とジエチレンジオールとから調製したヒドロキシカルボリエスチルである。

ヒのポリケレタンの調製において、もし他のポリイソシアネット、例えばトリレンクイシンシアネット、ムギークイシンアナートジフェニルメタン、ヘキサメチレンクイシンシアネット、ムギークイシンアナートジシクロヘキシルメタン

(9)

ヨー不飽和カルボン酸が好適であり、またモノカルボン酸エスチルは、好適にはこれらカルボン酸と、1～3個の炭素原子をもつ1個アルコールとの反応生成物である。これらの酸およびエスチルの例には、アクリル酸、メタクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチル-ヘキシルエスチルおよびクロトン酸ブチルエスチルがある。マレイン酸、スマル酸およびテトラヒドロフル酸が、4～8個の炭素原子をもつ適当なジカルボン酸の例である。ジカルボン酸エスチルおよびジカルボン酸セミエスチルは、主としてこれらジカルボン酸のモノ-およびジアルキルエスチルであると理解すべきである。これらの例には、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノエチル、スマル酸ジブチル、スマル酸モノブチル、テトラヒドロフル酸ジメチルおよびテトラヒドロフル酸モノメチルがある。上記塩化ビニル共重合体は、25,000～150,000、特に40,000～100,000の分子量をもつ。

(10)

特開 昭48-23901 (4)

～130重量%、好ましくは40～70重量%のニトロセルロース（これは可塑剤を含有していてもよい）を、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0～15重量%の塩化ビニル共重合体と一緒に含有するかのいずれかである。前者の場合、すなわち使用するニトロセルロースの量に比較して過剰の塩化ビニル共重合体を使用する場合、または塩化ビニル共重合体の量に比較して過剰のニトロセルロースを用いる場合のいずれの場合にも、特しく良好な結果が得られる。ニトロセルロースがなく、塩化ビニル共重合体のみを含有する組成物、または塩化ビニル共重合体がなく、ニトロセルロースのみを含有する組成物を使用してもよい。

3の項に挙げたポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において周知の化合物であるが、低い蒸気圧をもつものが勢に適しており、その例には、トリレンジイソシアネートまたはトリレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物のような多官能性の脂肪

(12)

族および／または芳香族イソシアネートの2量体化および3量体化生成物、3モルのトリレン-2,4-ジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの付加物、トリ-(4-イソシアネートフェニル)-テオラント酸エステル、ヘキサメチレンジイソシアネートと水からうることができるピクレクトリイソシアネート、あるいはアミニンカルスアルデヒド誘導物のカスダン化によつて得られる、市販のポリイソシアネート混合物がある。

ポリイソシアネートは、1の項に挙げたポリウレタンに基づいて、0～10重量%、好ましくは2～5重量%の量で用いる。

4の項に挙げた助剤には、触媒、例えば800/100反応を促進する化合物、例えば第3級アミン、始化合物および総合化合物、光沢に影響を与える完てん剤、例えばけい砂、けい酸アルミニウム、タルカム、けい酸土、腐食性の金属塩およびアセチルアルセルロース、さらに、流れ、吸着効果、結合性などを改良する追加剤がある。

(13)

各成分1～4のために適當な溶媒は、イソシアネート基と反応するいかなる基を含有しない化合物であり、その例にはアセトン、メチルエーテルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン、塩化エチレン、塩化プロピレンまたは芳香族炭化水素がある。

使用する溶媒の量は、溶解をさせることができ、グル化傾向をもたないことが確保されれば一般に十分である。本明細書において、用語“溶媒”は、コロイド状の成分を含有し、充てん剤のようを不溶性成分が分散していてよい、有機の、好ましくは液体系を意味するものとして使用する。不溶性成分が存在しない場合でも、時には優りが現われることがあるが、それが仕上げの有利な性質を扱じることはない。

合成または天然レザーの被覆または仕上げは、もつばら上記の組成物を用いて、1回または毛

(14)

特開 昭48-23901 (5)

混合には、必要に応じて、天然、半合成または合成の低分子量または高分子量化合物、例えばカブロタクタム、天然または合成のワクタス、天然樹脂、有機溶媒中に可溶である重合体、シリコーン油、かおよび 2~20 個の C 原子の炭化水素鎖をもつ長鎖アルコールの添加によつて交えることができる。本発明による組成物の流れ、強調効果および結合強さは、柔軟度、かおよび有機溶媒中に可溶である潤滑剤、例えばシリコーン油の添加によるばかりでなく、諸種の性質、すなわちそれらの溶解力、沸点、かおよび露点時間によつて影響を受けることがある。本発明による仕上げ剤は、有機溶媒中に溶解する實に對して、通常技術で通常使用されている適用方法によつて適用され、その例には、空気スプレーガンまたは無気スプレーガンを用いる適用法、擦し込み紙を用いる洗し込みによる適用法、ローラーまたはワイバーアブリケーターを用いる適用法、或いは反転方油がある。この操作のために普通に採用される濃度における振版または

(16)

れ以上のいずれかの適用法で行なわれる。もし 1 回より多くの適用法を使用するならば、第 1 の適用物はプライマーと考るべきであり、充てんおよび密封効果、さらに軟度に関して被覆すべき物質に適合させてよい。この場合は、溶液の濃度、またはより軟かいポリウレタン成分対より硬いニトロセルロースおよび PVC 成分の割合を変えることによつて造成してもよい。

本発明による組成物に加えて、水性仕上げ剤を使用してもよく、例えば上記した調製物を、レザーのきめを強化するために用いられる通常のプライマー塗料で下塗りしたレザーに適用してもよい。上記組成物を、顔料入していない着色したレザー、いわゆるアニリンレザーに対し、保護被膜として適用してもよく、それに対して、重合体分散液を、必要に応じてプライマー被膜として適用してよい。この処理の主たる効果は、特に敏感などの型のレザーの耐水性および防汚性を増大するにある。

本発明による調製物を用いて得られる被膜の

(15)

模压プレスを用いる、各適用間および最後の適用後にかけるプレスが、レザーの平滑度およびシールの質を改良する。各適用物を乾燥室または乾燥チャンネル中、常温で、または 160 ℃ までの高めた温度で乾燥してもよい。本発明による仕上げ剤は、レザーの吸収度および必要とする効果に応じて、3~30 g/m<sup>2</sup> の量で普通に適用される。

例 1

毛を抜いた牛皮または毛を抜いた子牛の皮を、アニリン染料で着染めし、クロムをめししたものを、プラスチック (plastic) アブリケーターまたはスプレーアブリケーターを用い、下記のプライマー組成物で下塗りする。

ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体を 40 % 含有する、レザー仕上げ用に用いられる市販の重合体分散液を 150 質量部  
市販の可塑化したカゼイン充沢化剤を 30 質量部、および 820 質量部の水。

ついで、この下塗りしたアニリンレザーに対し

(17)

て、下記の仕上げ用組成物をスプレーまたは洗し込みによつて適用する。

アセビン酸とジプロピレングリコールとのポリエステル (分子量 2,600) の 1000 質量部と、724 質量部の 5-イソシアナートトリテル-5-エチル-5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネートとから調製した 2,200 の平均分子量をもつポリウレタンの、酢酸エチルとトルエンとの等部の混合物中の 20% 溶液を 160 質量部。

6.5 質量% の塩化ビニル、4% のビニルアルコール、および 8% の酢酸ビニルの PVC 共重合体 (分子量 7,000) の酢酸エチル中の 5% 溶液を 10 質量部  
9% / 100% 酢酸プチル中の 6% 溶液として  
5000 cP の粘度をもつ、市販のエステル可溶性のコロジオン純の酢酸エチル  
中の 1% 溶液を 200 質量部、  
1 部のヘキサメチレンジイソシアネートと 2 部

(18)

のトリレン-2,4-ジイソシアートとから調製した、1±2%のECC含量をもつ共重付加物の酢酸ブチル中の6±2%溶被を20質量部。

トルエンとメチルエチルケトンとの等部の混合物を6±2%質量部。

小数分量乾燥後、同様の光沢をもつ被膜が得られ、これは染色したレザーの自然の外観をだいをしにしないで、その水分および汚物に対する感受性を排除する。ことに記載した仕上げ剤は、非常に高い摩擦抵抗に加えて、特に優秀な耐光性をもつてゐる。さらに、仕上げ剤をスプレーする場合に、臭が生成する危険がなく、レザー上でのこの液体仕上げ剤の使用は完全に満足なものである。衛生基準および毒性強さは高い。

#### 例 1

普通にぬめし、染色した、手袋に用いられる小羊皮レザーを、スプレーによって適用される下記の被体を用いて仕上げする。

(1)

含量をもつ酢酸ブチル中の調製入れしたコロジョン溶液を100質量部。

例1に挙げたボリイソシアートの酢酸ブチル中の6±2%溶被を15質量部、および酢酸エチル、エチルグリコールアセテートおよびトルエンの各等部の混合物を73±5質量部。

防腐性で、高度に併置した場合に仕上げ剤中で亜鉛を示さない、均一に着色した、軟質、柔軟でピロードのようないレザーが得られる。この被体のスプレー特性および被膜は、レザーを仕上げるために、目立つて適当なものである。耐光性は良好で、摩擦抵抗は優秀である。

#### 例 2

紙やナトリウムでぬめた、再ぬめし、クロム染色した牛革を、マグラスマン(=Grassmann)「ぬめし化学とレザー製造のハンドブック(Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation)」Ⅰ/Ⅱ巻、2889(第1のプライマー、プライマー組成、スプレー染料)

(2)

特開昭48-23901 (6)  
アジピン酸とエチレングリコールのポリエステル(分子量=2000)の1000質量部と、7±5%部の3-イソシアートメチル-エチル-トリメチル-シクロヘキシルイソシアートとから調製した、14,000の平均分子量をもつボリウレタンの、メチルエチルケトンとトルエンとの等部の混合物中の1±2%溶被を100質量部、アジピン酸とブタン-1,4-ジオールとのポリエステル(分子量=2200)の1000質量部と、7±5%部のトリレン-2,4-ジビ-2,6-ジイソシアート(異性体の比6:5:3:3)とから調製した、60,000の平均分子量をもつボリウレタンの、酢酸エチルとエチルグリコールアセテートとの等部の混合物中の1±2%溶被を50質量部。

トリレン-2,4-ジイソシアート中の1±2%溶被として6000の粘度をもつエステル可溶性のニトロセルロースの1±2%の固体

(2)

に記載の方法に従つて、手かおよびスプレー適用による固定の工具なく仕上げし、ついで60℃、200気圧アレスする。下記の組成の仕上げ剤の厚い被膜をスプレーによって適用する。

アジピン酸とエチレングリコールとのポリエステル(分子量=2600)の1000質量部と、7±4質量部の3-イソシアートメチル-エチル-トリメチル-シクロヘキシルイソシアートとから調製した、15,000の平均分子量をもつボリウレタンの、メチルエチルケトンとトルエンの等部の混合物中の2±2%溶被を35±5質量部。

7±2質量部の塩化ビニル、5質量部のビニルアルコールおよび5質量部の酢酸ビニルからなる、分子量95,000の共重合体の1±1%の固体含量をもつ、メチルエチルケトン中のETG共重合体溶被を35±5質量部。

例1に挙げたボリイソシアートの酢酸ブチル

(2)

中の 60% 溶液を 45 重量部、およびメチルエチルケトンとトルエンとの等量の混合物を 25 重量部

得られるレザーは、フランス特許第 1,539,730 号明細書の例 1 に従つて仕上げしたレザーとは、その明白に、より強い光沢の点で特色を示す。本発明に従つて調製した仕上げ剤も、そのスプレー特性およびその流れについて優れている。ベリー (Berry) フレキシメーターにおける曲げ強さのための試験において、報告は、24,000 回の曲げ後にのみ生じる。耐光性は良好である。

もし、本発明に従つて使用する、500～5,000 の平均分子量をもつボリエスチルと 3-イソシアナートメチル-2-ヒドロトリメチルシクロヘキシルイソシアナートとから調製される、5,000～10,000 の分子量範囲をもつ、1 の項に記載した末端水酸基をもつボリクレタンの代りに、同じ分子量範囲をもつが、該ボリエスチルを、他のイソシアナート、例えばトリ

(23)

レンジイソシアナート、メタジイソシアナートジクロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジイソシアナートなどと反応させることによつて調製した同量のボリクレタンを上記各例において使用するならば、得られる仕上げ物の光沢はかなり減少し、灰色およびつや消しと考へることさえあり、バリーフレキシメーターにおいて、それらの仕上げ物は、僅か小数千回の曲げ後に龜裂を示す。

なお本発明の実施の態様としては、下記のものがある。

使用する末端水酸基をもつボリクレタンは、アジピン酸とジユチレングリコールとの末端水酸基を含有するボリエスチルと、3-イソシアナートメチル-2-ヒドロトリメチルシクロヘキシルイソシアナートとをベースとしたものである。特許請求の範囲に記載の組成物の有機溶媒中の溶波の利用

代理人 内田 明

(24)

## 主添付書類の目録

- (1) 男 横 書 1通
- (2) 委任状およびその訳文 各1通
- (3) 优先権証明書およびその訳文 各1通

## △前記以外の発明者

## 発明者

- 住 所 ドイツ国レーフエルクーゼン、ニコライヘルトマン・ストラーゼ 35  
 氏 名 ヨハネス アイマー  
 住 所 ドイツ国オブラーーデン、クルナー・ストラーゼ 161  
 氏 名 ガルンター メルテンス